

PCT/EP 00 / 02552



EP 00 / 2552

REC'D 17 MAY 2000

**ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT**

A-1014 WIEN, KOHLMARKT 8 - 10

PCT



Aktenzeichen A 647/99

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

**die Firma DSM Fine Chemicals Austria GmbH  
in A-4021 Linz, St. Peter-Straße 25,**

am **13. April 1999** eine Patentanmeldung betreffend

**"Singlet Sauerstoff Oxidation von organischen Substraten",**

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung mit der  
ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten  
Beschreibung übereinstimmt.

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Österreichisches Patentamt  
Wien, am 17. Jänner 2000

Der Präsident:

i. A.



Kanzleirat **FEHRLINGER**  
Fachoberinspektor



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT  
Verwaltungsstellen-Direktion

.....300.- S ..21.80..... €

...Kanzleigegebühr bezahlt.

*Ballmann*

009870  
51 Int. Cl.

A 647/99-1

AT PATENTSCHRIFT

Urtext  
11 Nr.

73 Patentinhaber: DSM Fine Chemicals Austria GmbH

54 Gegenstand: Singlet Sauerstoff Oxidation von organischen Substraten

61 Zusatz zu Patent Nr.

67 Umwandlung aus GM

62 Ausscheidung aus:

22 21 Angemeldet am:

33 32 31 Unionspriorität:

42 Beginn der Patentdauer:

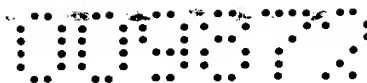
Längste mögliche Dauer:

45 Ausgegeben am:

72 Erfinder:

60 Abhängigkeit:

56 Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden:



## Singlet Sauerstoff Oxidation von organischen Substanzen

Die einzige Singlet Sauerstoff Oxidation ( $^1\text{O}_2\text{-Ox}$ ), die zur Zeit industriell durchgeführt wird, ist die photochemische  $^1\text{O}_2\text{-Ox}$ , bei welcher der  $^1\text{O}_2$  auf photochemischen Weg generiert wird. Der Nachteil dieses Verfahrens ist durch die hohen Kosten der benötigten photochemischen Einrichtungen, sowie durch eine beschränkte Lebensdauer gegeben. Die benötigten Lampen degenerieren durch Verschmutzung der Glasoberfläche relativ rasch während der Oxidation. Außerdem eignet sich dieses Verfahren nicht für gefärbte Substrate. Das Verfahren ist eigentlich nur für Feinchemikalien geeignet, die im kleineren

---

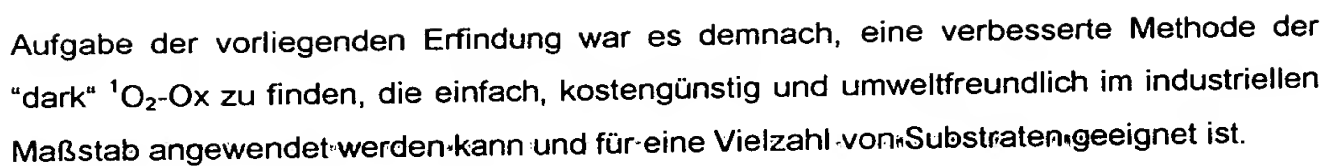
Maßstab hergestellt werden. (La Chimica e l'Industria, 1982, Vol. 64, Seite 156)

Aus diesem Grund wurde versucht andere Verfahrensvarianten für die  $^1\text{O}_2\text{-Ox}$  zu finden, die für die  $^1\text{O}_2\text{-Ox}$  von nicht-wasserlöslichen, hydrophoben organischen Substraten geeignet sind.

In J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 975 wird beispielsweise die klassische "dark"  $^1\text{O}_2\text{-Ox}$  beschrieben, bei welcher  $^1\text{O}_2$  nicht photochemisch sondern chemisch generiert wird. Dabei werden hydrophobe Substrate mittels eines Hypochlorit/ $\text{H}_2\text{O}_2$  - Systems in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und organischem Lösungsmittel oxidiert. Dieses Verfahren hat jedoch lediglich einige synthetische Anwendungen gefunden, da viele Substrate in dem benötigten Medium nur schwer löslich sind. Die Einsatzmöglichkeit ist außerdem aufgrund von Nebenreaktionen zwischen Hypochlorit und Substrat oder Lösungsmittel ziemlich eingeschränkt. Außerdem wird in der Gasphase ein großer Teil des  $^1\text{O}_2$  deaktiviert. Weiters ist dieses Verfahren nicht für den industriellen Maßstab geeignet, da es im organischen Medium zur Anlagerung des Hypochlorits an  $\text{H}_2\text{O}_2$  kommt und ein großer Überschuss an  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Unterdrückung der Nebenreaktion von Substrat mit Hypochlorit benötigt wird. Ein zusätzlicher Nachteil ergibt sich durch das Anfallen stöchiometrischer Salzmengen.

Eine Variante der "dark"  $^1\text{O}_2$ -Ox, die nicht auf Hypochlorit basiert und somit obige Nachteile zum Teil vermeiden soll, ist beispielsweise aus J. Org. Chem., 1989, **54**, 726 oder J. Mol. Cat., 1997, **117**, 439 bekannt, wonach einige wasserlösliche organische Substrate mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und einem Molybdatkatalysator in Wasser als Lösungsmittel oxidiert werden. Gemäß Membrane Lipid Oxid. Vol. II, 1991, 65 ist die  $^1\text{O}_2$ -Ox von wasserunlöslichen, organischen Substraten mit dem Molybdat/  $\text{H}_2\text{O}_2$  -System schwierig, da angenommen wurde, dass keines der üblichen Lösungsmittel geeignet ist, die von Molybdat katalysierte Disproportionierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Wasser und  $^1\text{O}_2$  aufrecht zu erhalten. Wie in Membrane Lipid Oxid. Vol. II, 1991, 65 beschrieben ist, können wasserunlösliche Substrate, wie etwa  $\alpha$ -Terpinen oder  $\beta$ -Citronellol mit dem Molybdat/  $\text{H}_2\text{O}_2$  -System in einem MeOH/Wasser-Gemisch (70/30) mit nur relativ geringen Ausbeuten von 70% oxidiert werden. Neben den nur mittelmäßigen Ausbeuten, die unter Verwendung von MeOH/Wasser erhalten werden, ist das sehr geringe Anwendungsspektrum dieser auf wässrigen Lösungsmittelgemischen beruhenden Methode ein zusätzlicher Nachteil, da diese Methode, wie aus J. Am. Chem. Soc., 1997, **119**, 5286 hervor geht, auf etwas hydrophile Substrate oder auf hydrophobe Substrate mit geringem Molekulargewicht eingeschränkt ist.

In J. Am. Chem. Soc., 1997, **119**, 5286 und EP-A-0 288 337 ist ein Verfahren beschrieben, dass die von Molybdat in wässriger Lösung katalysierte Generierung von  $^1\text{O}_2$  aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  ermöglicht und trotzdem für hydrophobe Substrate aus einem breiteren Molekulargewichtsbereich geeignet ist. In diesem Verfahren wird eine Mikroemulsion als Reaktionsmedium verwendet. Die Anwendung im industriellen Maßstab ist jedoch mit Problemen verbunden, da sich die Produktisolierung aus der Mikroemulsion schwierig gestaltet. Weiters handelt es sich um ein relativ teures Verfahren, da ziemlich große Mengen an Tensid relativ zum Substrat eingesetzt werden müssen.



Unerwarteterweise wurde nun gefunden, dass die "dark"  $^1\text{O}_2\text{-Ox}$  in äußerst effizienter Weise mit hoher Ausbeute in bestimmten organischen Lösungsmittel als Reaktionsmedium, ohne Zugabe von Wasser als Co-Lösungsmittel und ohne Tensid durchgeführt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Oxidation von organischen Substraten mittels  $^1\text{O}_2$ , das dadurch gekennzeichnet ist, dass hydrophobe, organische Substrate, die mit  $^1\text{O}_2$  reagieren, in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines heterogenen oder homogenen Katalysators mit 30-70%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt werden, worauf anschließend an die katalytische Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Wasser und  $^1\text{O}_2$  die Oxidation zu den entsprechenden Oxidationsprodukten erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Oxidation von hydrophoben, organischen Substraten, die mit  $^1\text{O}_2$  reagieren.

Als Substrat können demnach folgende Verbindungen eingesetzt werden: Olefine, die eine oder mehrere, d.h. bis zu 10, bevorzugt bis zu 6, besonders bevorzugt bis zu 4 C=C-Doppelbindungen enthalten; elektronenreiche Aromaten, wie C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Phenole, Polyalkylbenzole, Polyalkoxybenzolen; polycyclische Aromaten mit 2 bis 10, bevorzugt bis 6, besonders bevorzugt bis 4 aromatischen Ringen; Sulfide, wie etwa Alkylsulfide, Alkenylsulfide, Arylsulfide, die am Schwefelatom entweder mono- oder disubstituiert sind, sowie Heterocyclen mit einem O-, N- oder S-Atom im Ring, wie beispielsweise C<sub>4</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Furane, C<sub>4</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Pyrrole, C<sub>4</sub>-C<sub>60</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Thiophene. Die

Substrate können dabei einen oder mehrere Substituenten, wie Halogen (F, Cl, Br, J), Cyanid, Carbonylgruppen, Hydroxylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Alkoxygruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Alkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Arylgruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Alkenylgruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Alkynylgruppen, Carbonsäuregruppen, Estergruppen, Amidgruppen, Aminogruppen, Nitrogruppen, ~~Silylgruppen, Silyloxygruppen, Sulfongruppen, Sulfoxidgruppen, aufweisen. Weiters~~

können die Substrate substituiert sein mit einem oder mehreren NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-Resten, in denen R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sein können und H; C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Alkyl; Formyl; C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Acyl; C<sub>7</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Benzoyl bedeuten, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch gemeinsam einen Ring bilden können, wie z.B. in einer Phthalimidogruppe.

Beispiele für geeignete Substrate sind: 2-Buten; Isobuten; 2-Methyl-1-buten; 2-Hexen; 1,3-Butadien; 2,3-Dimethylbuten; D<sup>9,10</sup>-Octalin, 2-Phthalimido-4-Methyl-3-penten; 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien; 2,4-Hexadien; 2-Chlor-4-methyl-3-penten; 2-Brom-4-methyl-3-penten; 1-Trimethylsilylcyclohexen; 2,3-Dimethyl-2-butenyl-*para*-tolylsulfon; 2,3-Dimethyl-2-butenyl-*para*-tolylsulfoxid; *N*-Cyclohexenylmorpholin; 2-Methyl-2-norbornen; Terpinolen;  $\alpha$ -Pinen;  $\beta$ -Pinen;  $\beta$ -Citronellol; Ocimen; Citronellol; Geraniol; Farnesol; Terpinen; Limonen; *trans*-2,3-Dimethylacrylsäure;  $\alpha$ -Terpinen; Isopren; Cyclopentadien; 1,4-Diphenylbutadien; 2-Ethoxybutadien; 1,1'-Dicyclohexenyl; Cholesterol; Ergosterolacetat; 5-Chlor-1,3-cyclohexadien; 3-Methyl-2-buten-1-ol; 3,5,5-Trimethylcyclohex-2-en-1-ol; Phenol, 1,2,4-Trimethoxybenzol, 2,3,6-Trimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol, 1,4-Dimethylnaphthalen, Furan, Furfurylalkohol, Furfural, 2,5-Dimethylfuran, Isobenzofuran, Dibenzylsulfid, (2-Methyl-5-*tert*-butyl)phenylsulfid u.s.w.

Aus den Substraten wird durch die erfindungsgemäße Oxidation das korrespondierende Oxidationsprodukt erhalten. Aus Alkenen, (polycyclischen) Aromaten oder Heteroaromaten werden insbesondere Hydroperoxide oder Peroxide erhalten, die unter den Reaktionsbedingungen zu Alkoholen, Epoxiden, Acetalen oder Carbonylverbindungen, wie Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren oder Ester weiter reagieren können, wenn das Hydroperoxid oder das Peroxid nicht stabil ist.

---

Die erfindungsgemäße Oxidation erfolgt in einem organischen Lösungsmittel.

Geeignete Lösungsmittel sind C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Butanol, i-Butanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Formamid, N-Methylformamid, Dimethylformamid, Sulfolan, Propylencarbonat.

Bevorzugt werden Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Formamid, N-Methylformamid oder Dimethylformamid, besonders bevorzugt Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Formamid oder Dimethylformamid als Lösungsmittel eingesetzt.

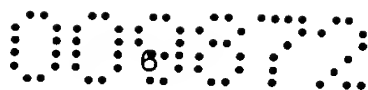
Gegebenenfalls kann dem organischen Lösungsmittel bis zu 25 % Wasser zugemischt werden. Die Zugabe von Wasser bringt jedoch keine Vorteile für die Reaktion. Bevorzugt wird deshalb kein Wasser zugegeben.

Dem Lösungsmittel-Substrat-Gemisch wird als heterogener oder homogener anorganischer Katalysator ein Metall, das sich für <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Oxidationen eignet und beispielsweise in J. Am. Chem. Soc., 1985, **107**, 5844 oder in Membrane Lipid Oxid. Vol. II, 1991, 65 beschrieben ist, zugesetzt.

Das Metall kann dabei in für <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Oxidationen üblichen Formen, beispielsweise als Oxid, Oxokomplex, Nitrat, Carboxylat, Hydroxid, Carbonat, Chlorid, Fluorid, Sulfat, Tetrafluorborat, u.s.w., vorliegen.

Bevorzugt werden Katalysatoren basierend auf Molybdän, Wolfram, Scandium, Vanadium, Titan, Zirkon, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Terbium,





Dysprosium, Holmium, Erbium, Ytterbium, und Lutetium. Besonders bevorzugt sind Molybdän-Katalysatoren.

Die Menge an eingesetztem Katalysator hängt vom eingesetzten Substrat ab und liegt zwischen 1 und 50 mol%, bevorzugt zwischen 5 und 25 mol%

Anschließend erfolgt die Zugabe von 30-70%igem, bevorzugt 40-60%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Bevorzugt wird  $\text{H}_2\text{O}_2$  langsam oder portionsweise dem Reaktionsgemisch aus

---

Lösungsmittel, Substrat und Katalysator zugegeben, wobei das Reaktionsgemisch gerührt wird.

Der Verbrauch an  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vom eingesetzten Substrat abhängig. Für reaktive Substrate werden bevorzugt 2 bis 3 Äquivalente an  $\text{H}_2\text{O}_2$  benötigt, während weniger reaktive Substrate bevorzugt mit 3 bis 10 Äquivalenten an  $\text{H}_2\text{O}_2$  umgesetzt werden.

Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 0 und 50°C, bevorzugt zwischen 15 und 35°C.

Gegebenenfalls kann es zur besseren Aktivierung des Katalysators von Vorteil sein, wenn dem Reaktionsgemisch übliche basische oder saure Zusätze zugegeben werden.

Der Reaktionsverlauf kann mittels UV-Spektroskopie oder mittels HPLC verfolgt werden. Nach beendeter Reaktion, d.h. nach 1 bis 30 Stunden je nach Reaktionsbedingungen, erfolgt die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches. Die Abtrennung des Katalysators gestaltet sich unerwarteterweise insbesondere bei Verwendung von Molybdat-Katalysatoren, wie z.B. von Natrium-Molybdat, in einigen Lösungsmitteln besonders einfach. Obwohl die Reaktion bei Verwendung von Molybdat-Katalysatoren, wie etwa  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in mono-hydroxylichen, alkoholischen Lösungsmitteln, d.h. in einwertigen Alkoholen wie etwa Methanol oder Ethanol, vollständig homogen verläuft solange  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugegeben wird, fällt der Katalysator, nachdem  $\text{H}_2\text{O}_2$  vollständig zugegeben wurde, aus

dem Reaktionsgemisch aus, wodurch der Katalysator durch einfaches Zentrifugieren oder Filtrieren abgetrennt und recycelt werden kann.

Das verbleibende Endprodukt kann gegebenenfalls mittels Umkristallisieren, Extrahieren oder Destillation gereinigt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Oxidation einer Vielzahl von hydrophoben Verbindungen und ist besonders vorteilhaft bei der Oxidation von wasserunlöslichen Substraten, die mit bisher bekannten chemischen Methoden nicht mit

---

hohe Ausbeute oxidierbar waren. Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren demnach zur Oxidation von ungesättigten organischen Verbindungen, wie Terpenen, beispielsweise  $\alpha$ -Terpinen und Citronellol, aromatischen Polycyclen, Steroiden, Furanen, Cyclopentadienen, Phenolen u.s.w., und allgemein für alle Verbindungen die mit  $^1\text{O}_2$  reagieren.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die gewünschten Endprodukte in hohen Ausbeuten von bis zu 100% mit hoher Reinheit erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dabei durch die einfache Prozessführung aus, die sich bestens für den industriellen Maßstab eignet, da sie in einfachen Mehrzweckanlagen und mit einfachen Aufarbeitungsschritten erfolgen kann und für ein breites Spektrum an Substraten angewendet werden kann.

## Beispiel 1:

Zu einer thermostatisierten Lösung (25°C) von 2 mmol eines organischen Substrates ( $\alpha$ -Terpinen oder  $\beta$ -Citronellol) in 4ml eines organischen Lösungsmittels (LM) wurden

a) 0, 2ml einer wässrigen 2mol/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ -Lösung oder

b) 0,4mmol  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{aq}$ .

zugegeben. Diesem Gemisch wurden 0,08ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) zugesetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch sich wieder gelb verfärbte wurden zwei weitere 0,08ml Portionen  $\text{H}_2\text{O}_2$

(50%) zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde bei  $\alpha$ -Terpinen mittels UV-Spektroskopie (266nm) und bei  $\beta$ -Citronellol mittels HPLC (MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  70/30) verfolgt.

## Beispiel 2:

Zu einer thermostatisierten Lösung (25°C) von 2 mmol eines organischen Substrates ( $\alpha$ -Terpinen oder  $\beta$ -Citronellol) in 4ml eines organischen Lösungsmittels (LM) wurden

a) 0, 2ml einer wässrigen 2mol/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ -Lösung oder

b) 0,4mmol  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{aq}$ .

zugegeben. Diesem Gemisch wurden 0,25ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) in einer Portion zugesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde bei  $\alpha$ -Terpinen mittels UV-Spektroskopie (266nm) und bei  $\beta$ -Citronellol mittels HPLC (MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  70/30) verfolgt.

Die verwendeten LM und die Conversion von  $\alpha$ -Terpinen in Ascaridol und  $\beta$ -Citronellol in ein 1/1 Gemisch der entsprechenden Hydroperoxide sind aus Tabelle 1 ersichtlich:

Tabelle 1:

Beispiel	Substrat	Lösungsmittel	Kat. a) oder b)	Conversion
1	$\alpha$ -Terpinen	Methanol	a	100% nach 2h
1	$\alpha$ -Terpinen	Methanol	b	>95% nach 2h
2	$\alpha$ -Terpinen	Methanol	a	>95% nach 2h
1*	$\alpha$ -Terpinen	Ethanol	a	90% nach 22h
1	$\alpha$ -Terpinen	Formamid	a	70% nach 21h
1	$\alpha$ -Terpinen	N-Me-formamid	a	75% nach 3h
1	$\alpha$ -Terpinen	DMF	a	64% nach 21h
1	$\alpha$ -Terpinen	Sulfolan	a	70% nach 21h
1	$\beta$ -Citronellol	Methanol	a	80% nach 3h
1	$\beta$ -Citronellol	Formamid	a	95% nach 3h

\* 3.te Portion  $H_2O_2$  betrug 0,09ml

### Beispiel 3: Produktisolierung aus Reaktionsgemisch mit Methanol als LM

Nach der in Tabelle 1 angegebenen Zeit wurde der ausgefallene Katalysator mittels Zentrifugieren aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Der Niederschlag wurde zweimal mit absolutem Ethanol gewaschen und die vereinigten Lösungsmittelchargen (Methanol und Ethanol) wurden abrotiert. Das verbleibende Oxidationsprodukt wurde für eine NMR-Analyse in  $CDCl_3$  aufgelöst. Im Fall von  $\alpha$ -Terpinen wurde durch die Analyse die Bildung einer fast quantitativen Menge von >95% ig reinem Ascaridol bestätigt. Bei  $\beta$ -Citronellol wurden etwa 80% Produkt erhalten, das gemäß NMR-Analyse aus einem 1/1-Gemisch der zwei korrespondierenden Hydroperoxide bestand.

## Beispiel 4:

Zu einer Lösung von 325  $\mu\text{l}$   $\alpha$ -Terpinen und 48.5 mg  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 4ml Methanol wurden bei 35°C 45  $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) zugegeben. Diesem Gemisch wurden 5 weitere 45  $\mu\text{l}$  -Portionen  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) zugesetzt, sobald sich das rot gefärbte Reaktionsgemisch wieder gelb verfärbte. Nach 1,5 Stunden wurde das Reaktionsgemische mittels HPLC analysiert. Die Analyse ergab eine quantitative Bildung von Ascaridol.

---

## Beispiel 5.

Zu einer Lösung von 365  $\mu\text{l}$  Citronellol und 97 mg  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 4ml Ethylenglykol wurden bei 25°C 80  $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) zugegeben. Diesem Gemisch wurden nach 1, 2 und nach 19 Stunden 3 weitere 80  $\mu\text{l}$  -Portionen  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) zugesetzt. Die HPLC-Analyse ergab eine 100%ige Conversion mit einer Ausbeute von sekundärem Hydroperoxid von 38% und einer Ausbeute von tertiärem Hydroperoxid von 62%.



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Oxidation von organischen Substraten mittels  $^1\text{O}_2$ , dadurch gekennzeichnet, dass hydrophobe, organische Substrate, die mit  $^1\text{O}_2$  reagieren, in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines heterogenen oder homogenen Katalysators mit 30-70%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt werden, worauf anschließend an die katalytische Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Wasser und  $^1\text{O}_2$  die Oxidation zu den entsprechenden Oxidationsprodukten erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Substrate, die mit  $^1\text{O}_2$  reagieren, Olefine, die 1 bis 10 C=C-Doppelbindungen enthalten; C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub> Phenole, Polyalkylbenzole, Polyalkoxybenzolen; polycyclische Aromaten mit 2 bis 10 aromatischen Ringen; Alkylsulfide, Alkenylsulfide, Arylsulfide, die am Schwefelatom entweder mono- oder disubstituiert sind; sowie C<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> Heterocyclen mit einem O-, N- oder S-Atom im Ring, die unsubstituiert sein können oder ein- oder mehrfach mit Halogenen, Cyanid, Carbonylgruppen, Hydroxylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> Alkoxygruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> Alkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub> Arylgruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub> Alkenylgruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub> Alkynylgruppen, Carbonsäuregruppen, Estergruppen, Amidgruppen, Aminogruppen, Nitrogruppen, Silylgruppen, Silyloxygruppen, Sulfongruppen, Sulfoxidgruppen oder mit einem oder mehreren NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-Resten, in denen R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sein können und H; C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> Alkyl; Formyl; C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub> Acyl; C<sub>7</sub>-C<sub>50</sub> Benzoyl bedeuten, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch gemeinsam einen Ring bilden können, substituiert sein können, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkohole, Formamid, N-Methylformamid, Dimethylformamid, Sulfolan, Propylencarbonat verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Formamid, N-Methylformamid oder Dimethylformamid verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysatoren basierend auf Molybdän, Wolfram, Scandium, Vanadium, Titan, Zirkon, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Ytterbium oder Lutetium in Form von Oxiden, Oxokomplexen, Nitraten, Carboxylaten, Hydroxiden, Carbonaten, Chloriden, Fluoriden, Sulfaten oder Tetrafluorboraten eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat 2 bis 10 Äquivalente an  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur zwischen 0 und 50°C liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die Umsetzung der hydrophoben, organischen Substrate, die mit  $^1\text{O}_2$  reagieren, in einem einwertigen  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkohol als Lösungsmittel in Gegenwart eines Molybdat-Katalysators mit 30-70%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu den entsprechenden Oxidationsprodukten, die Abtrennung und Recyclierung des ausgefallenen Katalysators nach vollendeter Reaktion durch einfaches Zentrifugieren oder Abfiltrieren erfolgt.

O.Z. 1189  
08.04.1999

  
DSM Fine Chemicals Austria GmbH

## Zusammenfassung

Verfahren zur Oxidation von organischen Substraten mittels  $^1\text{O}_2$ , bei welchem hydrophobe, organische Substrate, die mit  $^1\text{O}_2$  reagieren, in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines heterogenen oder homogenen Katalysators mit 30-70%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt werden, worauf anschließend an die katalytische Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Wasser und  $^1\text{O}_2$  die Oxidation zu den entsprechenden Oxidationsprodukten erfolgt.